

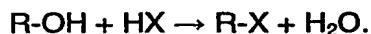
1AP20 Rec'd PCT/PTO 07 MAR 2006

**Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen aus Alkoholen****Beschreibung**

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen durch Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoff in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit.

Das Verfahren entspricht der nachfolgenden allgemeinen Reaktionsgleichung, wobei R für eine beliebigen Alkylrest steht

10



In der Literatur sind bereits eine Vielzahl von Verfahren zur Halogenierung von Alkoholen mit Halogenwasserstoffen beschrieben. In diesen Verfahren wird die Reaktion in 15 Gegenwart einer wässrigen Base (zumeist Alkylamine oder Pyridinderivate sowie deren Salze) durchgeführt, wobei die Base als Katalysator fungiert.

EP-A 0 428 166 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen mit 1 bis 20 4 Kohlenwasserstoffatomen in Gegenwart von Aminhydrohalogenid. Als dem Hydrohalogenid zugrundeliegende Amine werden beispielsweise Aniline, Pyridine, Chinoline, Phenylen diamine,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamine oder Imidazole verwendet. Die Aminhydrohalogenide werden als wässrige Lösung eingesetzt, wobei ein 1,9 bis 11,9-fach molarer Überschuss an Wasser gegenüber dem Amin(hydrochlorid) eingesetzt wird.

EP-A 0 789 013 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylchloriden mit 6 bis 16 C-Atomen durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Chlorwasserstoff in Gegenwart einer nicht näher spezifizierten wässrigen Alkylpyridinhydrochlorid-Lösung, wobei die Reaktion bei einer Temperatur unterhalb der Siedetemperatur des Alkylchlorids durchgeführt und das gebildete Alkylchlorid mit Hilfe von zusätzlich eingespeister 30 konzentrierter Salzsäure über Kopf abdestilliert wird.

Ein Verfahren zur Herstellung von tertiären Alkylchloriden aus den entsprechenden Alkoholen wird in US 3,852,368 beschrieben. Die Reaktion wird in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Heptan oder Benzol sowie der wässrigen Lösung eines Amins durchgeführt. Als Amine werden Tributylamin, Triethylamin, n-Butylamin 35 oder Pyridin verwendet und Wasser mindestens in einem 1,4fach molaren Überschuss gegenüber dem Amin eingesetzt.

DE-A 199 26 165 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dichlorpropan durch 40 Umsetzung von Bis(3-hydroxypropyl)ether mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von tert-

ären basischen Stickstoffverbindungen oder anderen tertiären aliphatischen Basen als Katalysatoren. Geeignete tertiäre basische Stickstoffverbindungen sind Pyridin, Alkylpyridin, Chinolin oder Trialkylamin, wobei die tertiären basischen Stickstoffverbindungen in einem Gemisch mit Wasser vorliegen und das Verhältnis Base zu Wasser 0,87

5 bis 1,18 : 1 (Mol) beträgt.

DE-A 214 98 22 betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von in 1,4- oder 1,5-Stellung chlorierten Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung eines flüssigen Reaktionsgemisches aus 1,4- oder 1,5-Diolen und/oder entsprechenden cyclischen Ethern

10 und Chlorwasserstoff. Die Reaktion wird in Gegenwart eines Katalysators (Tributylaminhydrochlorid oder N,N-Dimethylaminhydrochlorid) sowie von Wasser durchgeführt, wobei die Menge an eingesetztem Wasser 31 Mol%, bezogen auf die Menge an Katalysator, nicht unterschreitet.

15 R.X. Ren et al., Organic Letters, Band 3 (2001), 3727 - 3728 beschreibt die Umsetzung von Alkoholen in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten (1-n-Butyl-3-methylimidazoliumhalogenide) sowie von Brönsted-Säuren bei Raumtemperatur. Für die in wässriger Form eingesetzten Brönsted-Säure HCl wird berichtet, dass über einen Zeitraum von > 48 Stunden keine Reaktion mit n-Butylalkohol in Gegenwart der ionischen 20 Flüssigkeit (als Chlorid) eintritt.

Weiterhin werden in der Literatur auch Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen beschrieben, wobei der entsprechende Alkohol mit Halogenwasserstoff ohne Zugabe von zusätzlichem Wasser umgesetzt wird.

25 JP-A 2002179600 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem 3-Chlor-1-propanol aus 1,3-Propandiol und gasförmigem Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators. Als Katalysatoren werden insbesondere Zeolithe verwendet, es können jedoch auch quaternäre Ammoniumsalze wie Tetrabutylammonium- und Benzyltrimethylammoniumchlorid, Ammoniumsalze mit Octyl- oder Octadecylresten sowie Phosphoniumsalze eingesetzt werden. Um die Reaktion selektiv durchführen zu können, darf die Temperatur von 100 °C nicht überschritten werden.

35 JP-A 2001288127 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylchloriden aus Alkohol und gasförmigem Chlorwasserstoff in Gegenwart von C<sub>6-20</sub>-Alkyl-dimethylaminen als Katalysator. Die Reaktion wird bei 130 °C durchgeführt, der Gehalt an Katalysator beträgt 20 Mol% bezogen auf die Menge an verwendetem Alkohol. Im Rahmen eines Vergleichsversuchs wird Octyltrimethylammoniumchlorid als Katalysator verwendet. Die Verwendung dieses Katalysators wird in JP-A 2001288127 jedoch als ungünstig 40 beschrieben, weil die Reaktion langsamer abläuft und im Verhältnis zum eingesetzten Alkohol äquimolare Mengen an Katalysator notwendig sind. Folglich trifft die Verwen-

dung von Octyltrimethylammoniumchlorid nicht den Kern der Offenbarung von JP-A 2001288127, weil von dessen Verwendung abgeraten wird.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Halogenalkanen, das gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren verbessert ist. Verbesserungen sollen hinsichtlich der Raum/Zeit-Ausbeute, der Ausbeute beziehungsweise Reinheit des Produkts und/oder des Umsatzes erzielt werden. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, in dem die Halogenierung von Alkohol mit Halogenwasserstoff derart erfolgt, dass die Reaktion des Alkohols mit dem Halogenwasserstoff in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit zumindest zeitweise bei einer Temperatur von über 100 °C durchgeführt wird und zumindest zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns der Wassergehalt maximal 25 Mol% bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit beträgt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist Octyltrimethylammoniumchlorid von der ionischen Flüssigkeit ausgenommen.

Gegenüber Verfahren, die auf wässrigen Lösungen von ionischen Flüssigkeiten beziehungsweise den ionischen Flüssigkeiten entsprechenden Basen beruhen, hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, dass dadurch eine Verbesserung der Raum/Zeit-Ausbeute, also eine beschleunigte Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoffen, erzielt werden kann. Weiterhin ist im erfindungsgemäßen Verfahren auch ein verbesserter Umsatz gegenüber dem Verfahren unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in wässriger Lösung festzustellen. Auch gegenüber den bereits bekannten Verfahren, die ohne Zugabe von zusätzlichem Wasser durchgeführt werden, weist das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile auf. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten anstelle der entsprechenden Basen hat den Vorteil, dass das Produkt (Halogenalkan) mit höherer Selektivität hergestellt werden kann, eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkt zudem einen deutlich verbesserten Umsatz.

Durch die Optimierung des Verfahrens zur Herstellung von Halogenalkanen, d.h. die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten bei erhöhter Reaktionstemperatur und - zumindest anfänglicher - Wasserfreiheit beziehungsweise weitgehender Wasserfreiheit kann somit eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit der Alkohole mit Halogenwasserstoff, ein erhöhter Umsatz sowie die verbesserte Produktreinheit erzielt werden, was eine Kostenminimierung, insbesondere hinsichtlich größerer beziehungsweise großtechnischer Ansätze zur Folge hat.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt sich bei den Ausführungsformen, bei denen das bei der Reaktion freiwerdende Wasser kontinuierlich aus dem System entfernt wird, darin, dass Halogenwasserstoffe – insbesondere HCl – in wasserarmen Systemen weniger korrosiv ist, so dass die Apparatur, besonders der

Reaktionskessel, geschont wird. Dadurch lassen sich der Aufwand und die Kosten für Wartung und Reparatur der Anlagen reduzieren.

Unter ionischen Flüssigkeiten, die auch flüssige Salze genannt werden, versteht man 5 allgemein Salzschmelzen, deren Schmelzpunkt gewöhnlich unter 100 °C liegt (Ionic Liquids in Synthesis von P. Wasserscheid und T. Welton (Herausgeber), 2003, S. 41-43, Viley-VCH Verlag, Weinheim (Deutschland)). Dabei ist festzuhalten, dass die Festsetzung des Schmelzpunktes auf 100 °C einen willkürlichen Grenzwert darstellt, da 10 auch Verbindungen bekannt sind, die einen höheren Schmelzpunkt als 100°C aufweisen und trotzdem als ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden können.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als ionische Flüssigkeiten solche Verbindungen verstanden, die mindestens eine positive und mindestens eine negative Ladung aufweisen, insgesamt jedoch ladungsneutral sind, und einen Schmelzpunkt unter 15 200 °C aufweisen, bevorzugt unter 150 °C, besonders bevorzugt unter 100 °C. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist Octyltrimethylammoniumchlorid von der ionischen Flüssigkeit ausgenommen.

Die ionischen Flüssigkeiten können auch mehrere positive oder negative Ladungen 20 aufweisen, beispielsweise 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 4, besonders bevorzugt 1 bis 3, ganz besonders bevorzugt 1 bis 2, insbesondere jedoch je eine positive und negative Ladung.

Die Ladungen können sich an verschiedenen lokalisierten oder delokalisierten Bereichen 25 innerhalb eines Moleküls befinden, also betainartig, oder auf je ein getrenntes Anion und Kation verteilt sein. Bevorzugt sind solche ionischen Flüssigkeiten, die aus mindestens einem Kation und mindestens einem Anion aufgebaut sind. Kation und Anion können, wie oben ausgeführt, ein oder mehrfach, bevorzugt einfach geladen 30 sein. Als Anion und als Kation einer ionischen Flüssigkeit sind prinzipiell alle Anionen beziehungsweise Kationen denkbar.

Selbstverständlich sind auch Gemische verschiedener ionischer Flüssigkeiten oder 35 Gemische von ionischen Flüssigkeiten mit Metallsalzen wie AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> oder CoCl<sub>3</sub> denkbar.

Bevorzugte ionische Flüssigkeiten sind solche, die ein Molgewicht unter 1000 g/mol aufweisen, besonders bevorzugt unter 350 g/mol.

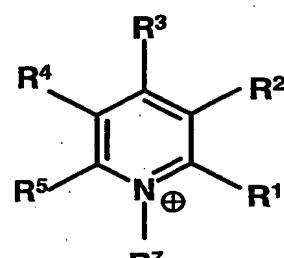
Bevorzugte ionische Flüssigkeiten weisen je eines der nachfolgend aufgeführten Anionen 40 und Kationen auf. Dabei sind sämtliche Kombinationen von Anionen und Kationen mit umfasst, auch solche, bei denen Anion und Kation von unterschiedlicher Gewich-

tung sind, bspw. die Kombination eines noch mehr bevorzugten Kations mit einem mehr bevorzugten Anion.

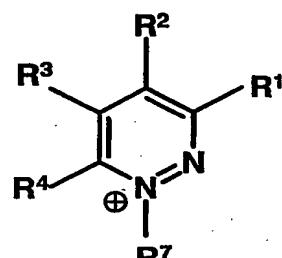
Als Kationen sind prinzipiell alle Kationen denkbar.

5

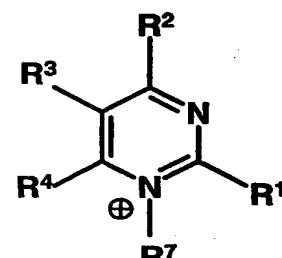
Es sind solche Kationen bevorzugt, die ausgewählt sind aus den Verbindungen der Formeln (a) bis (w),



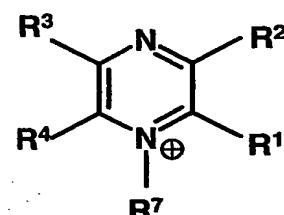
(a)



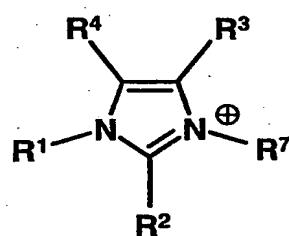
(b)



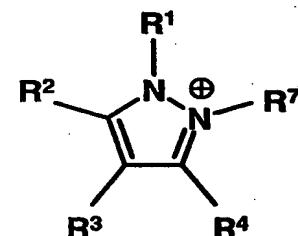
(c)



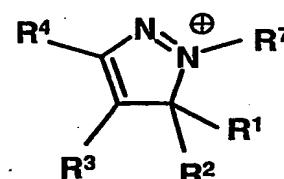
(d)



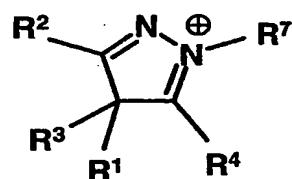
(e)



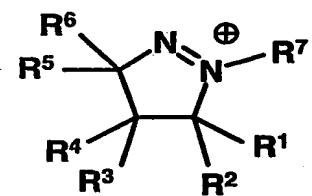
(f)



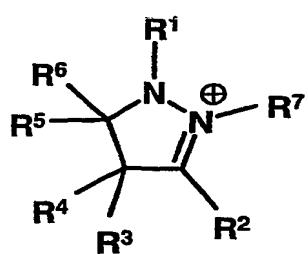
(g)



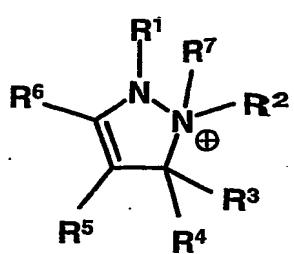
(h)



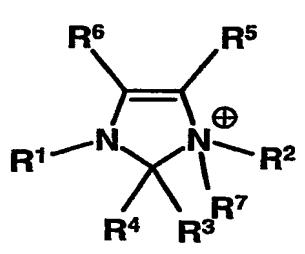
(i)



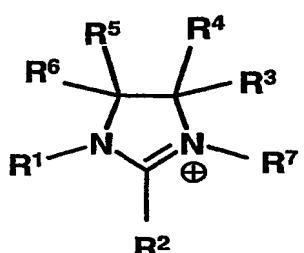
(j)



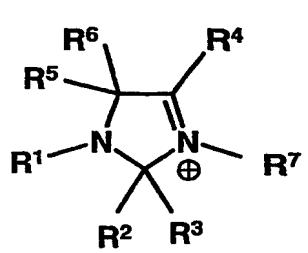
(k)



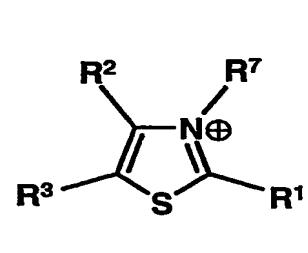
(l)



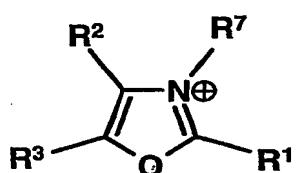
(m)



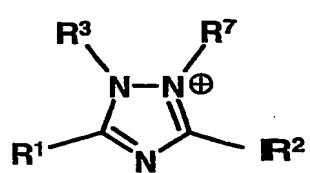
(n)



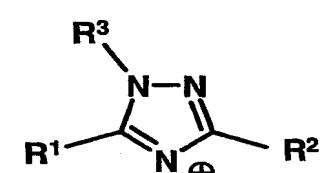
(o)



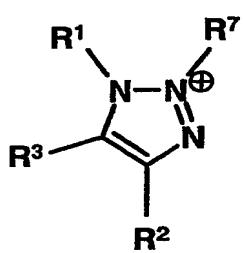
(p)



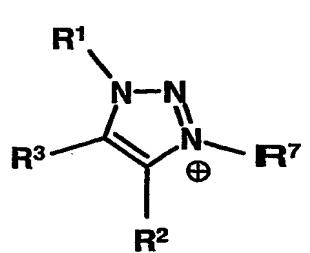
(q)



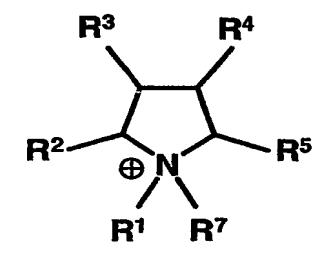
(r)



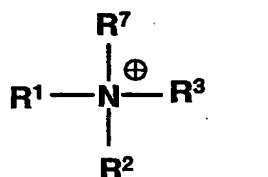
(s)



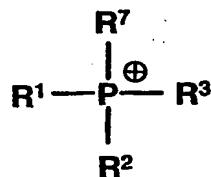
(t)



(u)



(v)



(w)

sowie Oligo- bzw. Polymere, die diese Strukturen enthalten,

5

worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiert sein können. Die genannten Reste können unabhängig voneinander gegebenenfalls einen oder mehrere dieser Substituenten aufweisen. Im Fall der Ammoniumionen (v) sind R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>7</sup> nicht gleichzeitig jeweils ein unsubstituierter Alkylrest.

R<sup>7</sup> kann darüberhinaus C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyloyl (Alkylcarbonyl), C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyloxycarbonyl, C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub>-Cycloalkylcarbonyl oder C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>-Aryloyl (Arylcarbonyl) bedeuten, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiert sein können. Die genannten Reste können unabhängig voneinander gegebenenfalls einen oder mehrere dieser Substituenten aufweisen.

Sofern einer oder mehrere der Reste R<sup>1</sup>-R<sup>7</sup> ein Alkylfragment aufweisen, ist dieses jeweils bevorzugt ein C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylfragment, das sowohl unsubstituiert sein kann als auch einen oder mehrere der vorstehenden Substituenten aufweisen kann. Hierbei können die Reste R<sup>1</sup>-R<sup>7</sup> gleiche oder unterschiedliche Alkylfragmente, insbesondere gleiche oder unterschiedliche C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylfragmente, aufweisen.

Sofern die vorstehend aufgeführten Kationen (a) bis (w) über ein oder mehrere (weitere) freie Elektronenpaare verfügen, beispielsweise im Heterocyclus und/oder den Resten R<sup>1</sup>-R<sup>7</sup>, so sind auch diejenigen Formen dieser Kationen in der vorliegenden Erfindung mit umfasst, bei denen beispielsweise durch Einleiten von Halogenwasserstoff

5 ein oder mehrere dieser freien Elektronenpaare der Kationen gegebenenfalls zusätzlich protoniert sind.

Darin bedeuten

10 Alkyl: gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl,

15 2-Phenylethyl,  $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Di-ethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-

20 1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl,

25 2-Methylaminopropyl, 3-Methyl-aminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und,

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl,

35 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl,

40 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl,

7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl, 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl oder 2-Phenyl-thioethyl.

5 Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

10 Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

15 Weiterhin befindet sich zwischen zwei Heteroatomen (S, N, O) in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

20 Weiterhin bedeuten

funktionelle Gruppe: Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy,

25 Aryl: gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, Tollyl, Xylyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl,

30 Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropynaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Diethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxyethylphenyl,

35 Cycloalkyl: gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, 40 Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyc-

lohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,

5 Heterocyclus: ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclus, beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrryl, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrryl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl, gegebenenfalls kann der  
10 Heterocyclus durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder weitere Heterocyclen substituiert sein, und

C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

15 C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyloyl (Alkylcarbonyl) kann beispielsweise sein Acetyl, Propionyl, n-Butyloyl, sec-Butyloyl, tert.-Butyloyl, 2-Ethylhexylcarbonyl, Decanoyl, Dodecanoyl, Chloracetyl, Trichloracetyl oder Trifluoracetyl.

20 C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>- Alkyloxycarbonyl kann beispielsweise sein Methyloxycarbonyl, Ethyloxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, Isopropyloxycarbonyl, n-Butyloxycarbonyl, sec-Butyloxycarbonyl, tert.-Butyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, 2-Ethylhexyloxycarbonyl oder Benzyloxycarbonyl.

25 C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub>-Cycloalkylcarbonyl kann beispielsweise sein Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl oder Cyclododecylcarbonyl.

30 C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>-Aryloyl (Arylcarbonyl) kann beispielsweise sein Benzoyl, Toluyl, Xyloyl,  $\alpha$ -Naphthoyl,  $\beta$ -Naphthoyl, Chlorbenzoyl, Dichlorbenzoyl, Trichlorbenzoyl oder Trimethylbenzoyl.

Im Falle von Alkyloxy- (Alkoxy-) und Aryloxy-Substituenten weisen deren Alkyl- beziehungsweise Aryl-Fragmente die vorstehenden Definitionen für Alkyl beziehungsweise Aryl auf.

35 Bevorzugt sind R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Dimethylamino, Diethylamino oder Chlor.

Bevorzugt ist R<sup>7</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Acetyl, Propionyl, t-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder n-Butoxycarbonyl.

5 Mehr bevorzugte Pyridiniumionen (a) sind solche, bei denen mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> Methyl, Ethyl oder Chlor ist, R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff sind, oder R<sup>3</sup> Dimethylamino, R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff sind oder R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff sind oder R<sup>2</sup> Carboxy 10 oder Carboxamid, R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> 1,4-Buta-1,3-dienyen, R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff sind.

Mehr bevorzugte Pyridaziniumionen (b) sind solche, bei denen einer der Reste R<sup>1</sup> bis 15 R<sup>4</sup> Methyl oder Ethyl, R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff oder R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl, und alle anderen Wasserstoff sind.

Mehr bevorzugte Pyrimidiniumionen (c) sind solche, bei denen R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> Wasserstoff 20 oder Methyl, R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, oder R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>3</sup> Wasserstoff und R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ist.

Mehr bevorzugte Pyraziniumionen (d) sind solche, bei denen 25 R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> alle Methyl und R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl oder R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff sind.

30 Mehr bevorzugte Imidazoliumionen (e) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R<sup>1</sup> ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Cyanoethyl, R<sup>7</sup> Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl und 35 R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten.

Mehr bevorzugte 1H-Pyrazoliumionen (f) sind solche, bei denen unabhängig voneinander 40 R<sup>1</sup> unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unter Wasserstoff oder Methyl und

$R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ausgewählt sind.

Mehr bevorzugte 3H-Pyrazoliumionen (g) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

5

$R^1$  unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unter Wasserstoff oder Methyl und

$R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ausgewählt sind.

10 Mehr bevorzugte 4H-Pyrazoliumionen (h) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

$R^1$  bis  $R^4$  unter Wasserstoff oder Methyl und

$R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ausgewählt sind.

15

Mehr bevorzugte 1-Pyrazoliniumionen (i) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

$R^1$  bis  $R^6$  unter Wasserstoff oder Methyl und

20  $R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ausgewählt sind.

Mehr bevorzugte 2-Pyrazoliniumionen (j) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

25  $R^1$  unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,

$R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und

$R^2$  bis  $R^6$  unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

30 Mehr bevorzugte 3-Pyrazoliniumionen (k) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

$R^1$  oder  $R^2$  unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,

$R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und

$R^3$  bis  $R^6$  unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

35

Mehr bevorzugte Imidazoliniumionen (l) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

$R^1$  oder  $R^2$  unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl oder Phenyl,

40  $R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und

$R^3$  oder  $R^4$  unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

$R^5$  oder  $R^6$  unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

Mehr bevorzugte Imidazoliniumionen (m) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

5

$R^1$  oder  $R^2$  unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,  
 $R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und  
 $R^3$  bis  $R^6$  unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

10 Mehr bevorzugte Imidazoliniumionen (n) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

$R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$  unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,  
 $R^7$  Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und

15  $R^4$  bis  $R^6$  unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

Mehr bevorzugte Thiazoliumionen (o) oder Oxazoliumionen (p) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

20  $R^1$  unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,  
 $R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und  
 $R^2$  oder  $R^3$  unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

25 Mehr bevorzugte 1,2,4-Triazoliumionen (q) und (r) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

$R^1$  oder  $R^2$  unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,  
 $R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und  
 $R^3$  unter Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ausgewählt sind.

30

Mehr bevorzugte 1,2,3-Triazoliumionen (s) und (t) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

$R^1$  unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

35  $R^7$  unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und  
 $R^2$  oder  $R^3$  unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind oder  
 $R^2$  und  $R^3$  1,4-Buta-1,3-dienyen und alle anderen Wasserstoff sind.

40 Mehr bevorzugte Pyrrolidiniumionen (u) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

R<sup>1</sup> und R<sup>7</sup> unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ausgewählt sind und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff bedeuten.

Mehr bevorzugte Ammoniumionen (v) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

5

R<sup>7</sup> unter Wasserstoff oder Acetyl und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, und R<sup>3</sup> unter 2-Hydroxyethyl, Benzyl oder Phenyl ausgewählt sind.

Mehr bevorzugte Phosphoniumionen (w) sind solche, bei denen unabhängig voneinan-

10

der

R<sup>7</sup> unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, und R<sup>3</sup> unter Phenyl, Phenoxy, Ethoxy und n-Butoxy ausgewählt sind.

15 Von den zuvor genannten mehr bevorzugten Kationen (a - w) sind die jeweiligen Phosphonium- (w), Pyridinium- (a) und Imidazoliumionen (e) noch mehr bevorzugt, insbesondere die jeweiligen Pyridinium- (a) und Imidazoliumionen (e).

20 Besonders bevorzugt sind als Kationen 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-Propylimidazolium, 1-Butylimidazolium, 2-Ethylpyridinium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-n-Butyl-3-ethylimidazolium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1-Methyl-2-ethyl-6-methylpyridinium, N-Methylpyridinium, 1-Butyl-2-methylpyridinium, 1-Butyl-2-ethylpyridinium, 1-Butyl-2-ethyl-6-methylpyridinium, N-Butylpyridinium, 1-Butyl-4-methylpyridinium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Tri-25 methylimidazolium, 1-n-Butyl-3-methylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium, 3,4-Dimethylimidazolium, 2-Ethyl-3,4-dimethylimidazolium, 3-Methyl-2-ethylimidazolium, 3-Butyl-1-methylimidazolium, 3-Butyl-1-ethylimidazolium, 3-Butyl-1,2-dimethylimidazolium, 1,3-Di-n-Butylimidazolium, 3-Butyl-1,4,5-trimethylimidazolium, 30 3-Butyl-1,4-dimethylimidazolium, 3-Butyl-2-methylimidazolium, 1,3-Dibutyl-2-methylimidazolium, 3-Butyl-4-methylimidazolium, 3-Butyl-2-ethyl-4-methylimidazolium 3-Butyl-2-ethylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium und 1-Decyl-3-methylimidazolium.

35 Ganz besonders bevorzugt als Kationen sind 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-Propylimidazolium, 1-Butylimidazolium, 2-Ethylpyridinium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-4-methylpyridinium, 1-n-Butyl-3-methylimidazolium und 1-n-Butyl-3-ethylimidazolium.

40 Als Anionen sind prinzipiell alle Anionen denkbar.

Bevorzugt als Anionen sind Halogenide, (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), Alkylcarboxylat (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>), Tosylat (p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Sulfonat (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Dialkylphosphat (Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl)-PO<sub>4</sub><sup>-</sup>), Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>), Trifluoracetat (CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), Triflat (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Hydrogensulfat (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>), Methylsulfat (CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>),

5 Ethylsulfat (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Sulfit (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), Hydrogensulfit (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Chloro-aluminate (AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>) (Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>), (Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>), Bromoaluminate (AlBr<sub>4</sub><sup>-</sup>), Nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Kupferchlorid (CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>), Phosphat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), Hydrogenphosphat (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Dihydrogenphosphat (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>), Carbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) und Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

10 Mehr bevorzugt als Anionen sind Halogenide, Acetat, Methansulfonat, Tosylat, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Dialkylphosphat und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid.

15 Besonders bevorzugt als Anionen sind Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat und Diethylphosphat.

Besonders bevorzugte ionische Flüssigkeiten sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

20 1-Methylimidazoliumchlorid, 1-Methylimidazoliumbromid, 1-Methylimidazoliumfluorid, 1-Methylimidazoliumiodid, 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Methylimidazoliumsulfat, 1-Methylimidazoliummethansulfonat, 1-Methylimidazoliumtosylat, 1-Methylimidazoliumdiethylphosphat, 1-Ethylimidazoliumchlorid, 1-Ethylimidazoliumbromid, 1-Ethylimidazoliumfluorid, 1-Ethylimidazoliumiodid, 1-Ethylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Ethylimidazoliumsulfat, 1-Ethylimidazoliummethansulfat, 1-Ethylimidazoliumtosylat, 1-Ethylimidazoliumdiethylphosphat, 1-Propylimidazoliumchlorid, 1-Propylimidazoliumbromid, 1-Propylimidazoliumfluorid, 1-Propylimidazoliumiodid, 1-Propylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Propylimidazoliumsulfat, 1-Propylimidazoliummethansulfat, 1-Propylimidazoliumtosylat, 1-Butylimidazoliumchlorid, 1-Butylimidazoliumbromid, 1-Butylimidazoliumfluorid, 1-Butylimidazoliumiodid, 1-Butylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Butylimidazoliumsulfat, 1-Butylimidazoliummethansulfonat, 1-Butylimidazoliumtosylat, 1-Butylimidazoliumdiethylphosphat, 2-Ethylpyridiniumchlorid, 2-Ethylpyridiniumbromid, 2-Ethylpyridiniumiodid, 2-Ethylpyridiniumhydrogensulfat, 2-Ethylpyridiniumsulfat, 2-Ethylpyridiniummethansulfonat, 2-Ethylpyridiniumtosylat, 2-Ethylpyridiniumdiethylphosphat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumfluorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdiethylphosphat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumbromid, 1-n-Butyl-3-methyl-

imidazoliumfluorid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumiodid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfonat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumsulfat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliummethansulfonat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumtosylat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumdiethylphosphat, 1-n-Butyl-3-ethyl-imidazoliumchlorid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumbromid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumfluorid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumiodid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumhydrogensulfat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumsulfat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliummethansulfonat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumtosylat und 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumdiethylphosphat.

10 Ganz besonders bevorzugte ionische Flüssigkeiten sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

15 1-Methylimidazoliumchlorid, 1-Methylimidazoliumbromid, 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat, 2-Ethylpyridiniumchlorid, 2-Ethylpyridiniumbromid, 2-Ethylpyridiniumhydrogensulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat.

20 Im erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell alle Alkohole verwendet werden, auch solche, die über zwei oder mehr OH-Gruppen verfügen. Gegebenenfalls können die Alkohole auch einfach oder mehrfach substituiert sein.

25 Bevorzugte Alkohole sind: lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohole. Mehr bevorzugt sind lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkohole, wie sec-Butanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, Isononanol, Cyclohexanol, Cyclopentanol, Glykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Trimethylethan, 1,2-Propandiol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol, Allylalkohol, Propargylalkohol, Diethylenglykol und Triethylenglykol.

30 Besonders bevorzugte Alkohole sind: 1,6-Hexandiol, 1,5 Pentandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Glykol, Allylalkohol und Propargylalkohol.

35 Die Halogenierung im erfindungsgemäßen Verfahren wird mit Halogenwasserstoff durchgeführt, der ausschließlich gasförmig eingesetzt wird. Als Halogenwasserstoff eignet sich Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Iodwasserstoff, bevorzugt Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, besonders bevorzugt Chlorwasserstoff.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren wird gewöhnlich so durchgeführt, dass einer der vorgenannten Alkohole mit einem der vorgenannten Halogenwasserstoffe reagiert.

Gegebenfalls können aber auch Gemische von Alkoholen und/oder Halogenwasserstoffen eingesetzt werden.

Bei der Reaktion des Alkohols mit Halogenwasserstoff können im Fall von Alkoholen, 5 die mehr als eine OH-Gruppe pro Molekül aufweisen, entweder sämtliche OH-Gruppen durch ein Halogen ersetzt werden oder die Reaktion läuft derart ab, dass nur ein Teil der OH-Gruppen des entsprechenden Alkohols (pro Molekül) - beispielsweise bei Glycerin oder 1,3-Propandiol - durch Halogen ersetzt werden. Folglich können im Fall von 10 1,3-Propandiol entweder 3-Chlorpropanol oder 1,3-Dichlorpropan im erfundungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, wobei die Reaktion über die Menge an zugegebenem Halogenwasserstoff gesteuert wird. Vorzugsweise werden im erfundungsgemäßen Verfahren sämtliche OH-Gruppen eines Alkohols durch Halogen ersetzt.

Im erfundungsgemäßen Verfahren wird die ionische Flüssigkeit vorgelegt, dann wird 15 eine Temperatur eingestellt, die über dem Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit liegt. Anschließend kann Halogenwasserstoff eingeleitet werden, bis eine Sättigung der ionischen Flüssigkeit erreicht ist. Daraufhin wird der Alkohol zugegeben und im Anschluss an die Alkoholzugabe (wiederum) Halogenwasserstoff eingeleitet. Gegebenenfalls kann auch der Alkohol vorgelegt werden und die gesättigte ionische Flüssigkeit 20 wird bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit liegen, in den Alkohol eingeleitet. Vorzugsweise wird der Alkohol in die gesättigte ionische Flüssigkeit eingeleitet.

Bevorzugt wird das erfundungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass für jedes Mol 25 an umzusetzender OH-Gruppe des Alkohols die Reaktion in Gegenwart der 0,3 bis 3-fach, mehr bevorzugt 1 bis 3-fach, besonders bevorzugt 1 bis 2-fach, molaren Menge an ionischer Flüssigkeit durchgeführt wird. Gegebenenfalls kann die Reaktion auch bei einem größeren molaren Überschuss an ionischer Flüssigkeit durchgeführt werden, wobei aber aufgrund der Volumenzunahme eine Verringerung der Raum/Zeit-Ausbeute 30 zu beobachten ist. Ebenso ist auch ein Unterschreiten der 0,3-fach molaren Mengen an ionischer Flüssigkeit denkbar.

Das erfundungsgemäße Verfahren wird zumindest zeitweise bei Temperaturen über 100 °C durchgeführt. Vorzugsweise wird die Reaktion zumindest zeitweise bei einer 35 Temperatur zwischen 110 °C und 150 °C durchgeführt. Mehr bevorzugt sind eine zumindest zeitweise Reaktionsführung bei 120 °C bis 145 °C, besonders bevorzugt zumindest zeitweise bei 125 °C bis 140 °C.

Im erfundungsgemäßen Verfahren kann der Alkohol bei Temperaturen unter 100°C zu 40 der ionischen Flüssigkeit zugegeben werden. Die anschließende Einleitung des gasförmigen Halogenwasserstoffs in den Alkohol und die ionische Flüssigkeit enthal-

tende Gemisch kann ebenfalls – teilweise oder vollständig – bei Temperaturen unter 100°C erfolgen. Sofern die Zugabe des Alkohols in die ionische Flüssigkeit und/oder die anschließende Einleitung des gasförmigen Halogenwasserstoffs – teilweise oder vollständig – bei Temperaturen unter 100°C durchgeführt wird, erfolgt dies vorzugsweise bei mindestens 20°C, mehr bevorzugt bei mindestens 50°C, noch mehr bevorzugt bei mindestens 75°C und besonders bevorzugt bei 85°C. Voraussetzung für eine selektive Umsetzung des Alkohols zum entsprechenden Halogenalkan ist jedoch, dass nicht vor der Einleitung des gasförmigen Halogenwasserstoffs in das den Alkohol und die ionische Flüssigkeit enthaltende Gemisch, spätestens aber nach Beendigung der Einleitung des gasförmigen Halogenwasserstoffs, das dabei gebildete Gemisch enthaltend Halogenwasserstoff den Alkohol und die ionische Flüssigkeit zeitweise auf Temperaturen über 100°C aufgeheizt wird. Erst diese Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Temperaturen über 100°C bewirkt eine vollständige und selektive Umsetzung zum gewünschten Halogenalkan.

Die Reaktionstemperatur muss für eine ausreichende Zeit auf Temperaturen über 100°C erhöht werden. Die Zeitspanne der Temperaturerhöhung auf über 100°C sollte 1 min nicht unterschreiten, vorzugsweise beträgt sie mehr als 1 min, mehr bevorzugt mehr als 5 min, viel mehr bevorzugt mehr als 15 min, besonders bevorzugt mehr als 30 min. Vorzugsweise wird die Temperatur erst zum Ende der Halogenwasserstoffzugabe in das den Alkohol enthaltende Gemisch auf über 100°C erhöht. Vorzugsweise erfolgt die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf über 100°C in Form einer Temperaturrampe, das heißt, die Reaktionstemperatur wird nach zumindest teilweise Halogenwasserstoffzugabe kontinuierlich auf Temperaturen über 100°C erhöht und das Reaktionsgemisch wird bis zur vollständigen Umsetzung auf über 100°C gehalten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann jedoch die gesamte Zugabe des Halogenwasserstoffs in das den Alkohol enthaltende Gemisch bei Temperaturen von über 100°C erfolgen. Gegebenenfalls kann auch die Zugabe des Alkohols in die ionische Flüssigkeit bei Temperaturen über 100°C erfolgen. Bezuglich der bevorzugten (mehr bevorzugten usw.) Temperaturbereiche gelten die gleichen Bereichsangaben wie für die Reaktionsführung mit der nur zeitweisen Temperaturerhöhung auf über 100°C.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren nur zeitweise bei Temperaturen von über 100°C durchgeführt. Dadurch lassen sich noch bessere Selektivitäten hinsichtlich des darzustellenden Halogenalkans gegenüber dem als Nebenprodukt anfallenden Ether sowie ein verbesserter Umsatz erzielen.

Je geringer der Wassergehalt zu Beginn der Halogenierungsreaktion ist, umso schneller erfolgt die Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoffen. Dementsprechend darf

im erfindungsgemäßen Verfahren zumindest zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns der Wassergehalt maximal 25 Mol% bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit betragen. Bevorzugt ist hierbei ein maximaler Wassergehalt von 20 Mol%, mehr bevorzugt maximal 10 Mol%, noch mehr bevorzugt maximal 5 Mol%, besonders bevorzugt 5 ist, dass zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns die Reaktion wasserfrei oder weitgehend wasserfrei ist. Unter weitgehender Wasserfreiheit werden nachfolgend Verunreinigungen an Wasser im ppm-Bereich betrachtet.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Halogenalkane können durch 10 mit dem Fachmann bekannten Verfahren nach Beendigung der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Sofern sich im Reaktionsgemisch ein zweiphasiges System ausbildet, kann das Produkt (Halogenalkan) durch einfache Phasentrennung isoliert werden, gegebenenfalls können sich in der anderen Phase des zweiphasigen Systems befindliche Produktnebenmengen durch zusätzliche Extraktionsschritte oder 15 Destillation aus dieser Phase isoliert werden, sofern sich ein einphasiges Reaktionsgemisch ausbildet, kann das Produkt durch Extraktion oder Destillation aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Vorzugsweise wird das Produkt durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch erhalten, insbesondere unter Verwendung einer Destillationsbrücke unter reduziertem Druck. Sofern bei dieser Destillation ein zweiphasiges Gemisch anfällt, kann das Produkt beispielsweise durch Abtrennung, Extraktion oder gegebenenfalls durch zusätzliche Destillationsschritte isoliert werden.

In einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, dass über die gesamte Reaktionszeit der Wassergehalt bei maximal 25 Mol% bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit beträgt, bevorzugt ist ein maximaler Wassergehalt von 20 Mol%, mehr bevorzugt maximal 10 Mol%, besonders bevorzugt maximal 5 Mol%. Diese Begrenzung des maximalen Wassergehalts über den gesamten Reaktionszeitraum wird dadurch erreicht, dass das bei der Reaktion des Alkohols mit Halogenwasserstoff frei werdende Reaktionswasser beziehungsweise das 30 sich bereits vorher im System befindliche Wasser kontinuierlich aus dem System entfernt wird. Wasser kann beispielsweise durch Abdestillieren oder den Einsatz von Trockenmitteln oder Membranen aus dem System entfernt werden. In bevorzugter Weise erfolgt dies durch Abdestillieren des Wassers. Die kontinuierliche Entfernung des Reaktionswassers ist dahingehend von Vorteil, da die Umsetzung umso schneller abläuft, 35 je weniger Wasser sich im System befindet und durch die Zunahme des Gehaltes an Reaktionswasser eine stetige Verlangsamung der Umsetzungsgeschwindigkeit und somit eine Abnahme der Raum/Zeit-Ausbeute zu beobachten ist. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden. Unter kontinuierlicher Fahrweise versteht man, dass nicht nur das Wasser kontinuierlich entfernt wird, sondern auch die Edukte und gegebenenfalls das Produkt kontinuierlich nachgeliefert beziehungsweise entfernt werden.

Die ionischen Flüssigkeiten können im erfindungsgemäßen Verfahren entweder direkt eingesetzt werden, oder sie werden unmittelbar vor der Umsetzung des Alkohols mit Halogenwasserstoff durch Einleiten in sowie Sättigen der entsprechenden Base herge-  
stellt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

10 **Beispiel 1**

Bei einer Temperatur von ca. 93 °C wird durch Eingasen von 51,7 g Chlorwasserstoff in 82,0 g 1-Methylimidazol das unter diesen Bedingungen flüssige Hydrochlorid hergestellt und anschließend auf 135 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird nach Zugabe von 59,0 g 1,6-Hexandiol 83,3 g Chlorwasserstoff in das Reaktionsgemisch geleitet, wobei sich ein flüssiges Zweiphasengemisch ausbildet. Der Umsatz ist vollständig. Durch Abtrennung der Oberphase wird 66,5 g (81,4%) 1,6-Dichlorhexan in einer Reinheit (GC) von 96,2% erhalten, das außerdem noch 3,2% Bis-(6-chlorhexyl)-ether enthält.  
20 Durch Destillation der Unterphase werden weitere 3,3 g (4,1%) 1,6-Dichlorhexan in einer Reinheit von 98,2% erhalten.

**Vergleichsbeispiel 1A**

25 Bei einer Temperatur von 135 °C werden 82,0 g 1-Methylimidazol und 59,0 g 1,6-Hexandiol unter Rühren vorgelegt und anschließend 85,6 g Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich ein flüssiges Zweiphasengemisch ausbildet. Der Umsatz liegt bei 99,9%. Durch Abtrennung der Oberphase werden 67,3 g (74,1 %) 1,6-Dichlorhexan in einer Reinheit (GC) von 88,5% erhalten, das außerdem noch 8,2% Bis-(6-chlorhexyl)-ether enthält.

**Vergleichsbeispiel 1B**

35 Bei einer Temperatur von ca. 86 °C wird durch Eingasen von 56,7 g Chlorwasserstoff in 82,0 g 1-Methylimidazol das unter diesen Bedingungen flüssige Hydrochlorid hergestellt. Anschließend werden 59,0 g 1,6-Hexandiol zugegeben und bei 80 bis 86 °C Chlorwasserstoff (49,3 g) eingeleitet. Die Analyse des einphasigen Reaktionsgemisches ergibt einen Umsatz von 49,7%. Der Gehalt an 1,6-Dichlorhexan entspricht einer Ausbeute von 8,7%.

Aus Beispiel 1 wird ersichtlich, dass die Umsetzung des Alkohols mit Halogenwasserstoff bei Temperaturen > 100 °C und in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit gegenüber dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiele 1A, 1B) Vorteile offeriert. In Vergleichsbeispiel 1A wird anstelle der ionischen Flüssigkeit die entsprechende freie Base verwendet. Die Gesamtausbeute am Reaktionsprodukt ist niedriger, es fällt eine höhere Menge an Ether als Nebenprodukt an. Gegenüber Vergleichsbeispiel 1B wird die Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt, dies wirkt sich positiv sowohl auf den Umsatz als auch auf die Ausbeute (höhere Selektivität) an Reaktionsprodukt (Halogenalkan) aus.

#### Beispiele 2-4

15 In einem HWS-Rührreaktor werden 1 Mol Base beziehungsweise ionische Flüssigkeit vorgelegt. Danach wird auf 135 °C aufgeheizt. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung wird aus der Base die entsprechende ionische Flüssigkeit hergestellt. Im vorliegenden Fall wird auch in die ionische Flüssigkeit Chlorwasserstoff eingeleitet, um gegenüber der freien Base gleiche Ausgangsbedingungen zu haben, dies ist aber nicht unbedingt erforderlich. Anschließend wird mit 0,5 Mol 1,6-Hexandiol versetzt und danach Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei die Aufnahme von HCl über eine Gasbürette verfolgt wird.

25 **Tabelle 1**

Beispiel	Base/ionische Flüssigkeit	Wassermenge	Dauer der HCl-Aufnahme (min:sec)		
			500 ml	1000 ml	1500 ml
2	1-Methylimidazol	--	0:28	1:01	1:54
3	2-Ethylpyridin	--	0:25	0:56	1:42
4	1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumchlorid	--	0:19	0:40	1:06

#### Vergleichsbeispiele 2-5

30 Die Vergleichsbeispiele werden entsprechend den erfindungsgemäßen Beispielen ausgeführt, mit dem Unterschied, dass zusätzlich zur Base beziehungsweise ionischen Flüssigkeit die in der Tabelle angegebene Wassermenge (bezogen auf die ionische

Flüssigkeit) vorgelegt wird und die Lösung anschließend mit Chlorwasserstoff gesättigt wird.

### 5 Tabelle 2

Vergleichs-Beispiel	Base/ionische Flüssigkeit	Wassermenge [Mol]	Dauer der HCl-Aufnahme		
			500 ml	1000 ml	1500 ml
V2	1-Methylimidazol	0,5	1:07	2:13	4:13
V3	2-Ethylpyridin	1	0:35	1:29	2:55
V4A	1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumchlorid	0,5	1:01	1:35	2:20
V4B	1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumchlorid	1	1:03	2:33	4:50
V5	Tri-n-butylamin	1	0:42	1:53	4:55

Die Dauer der HCl-Aufnahme ist ein Maß für die Umsetzungsgeschwindigkeit. Aus den vorstehenden Tabellen wird ersichtlich, dass die Umsetzung nach dem erfindungsge-  
 10 mäßen Verfahren deutlich schneller erfolgt, was eine Verbesserung der Raum/Zeit-  
 Ausbeute zur Folge hat. Bei einer HCl-Aufnahme von ca. 1500 ml ergibt sich unter An-  
 nahme einer vollständigen Umsetzung an eingeleitetem HCl sowie dessen Verhalten  
 als ideales Gas eine freigesetzte Menge an Reaktionswasser von maximal 30 Mol%.  
 Die Versuche zeigen weiterhin, dass durch die Verwendung von ionischen Flüssigkei-  
 15 ten bei höheren Temperaturen und anfänglicher Wasserfreiheit trotz zunehmender  
 Menge an Reaktionswasser (bis maximal 30 Mol%) keine merkliche Verlangsamung  
 der Umsetzungsgeschwindigkeit zu beobachten ist.

### 20 Beispiel 5

Bei einer Temperatur von 135 °C wird 118,5 g (1,0 mol) 1-Methylimidazolhydrochlorid als Schmelze vorgelegt und mit 59,0 g (0,5 mol) festem 1,6-Hexandiol versetzt. An-  
 25 schließend wird 47,3 g (1,29 mol) Chlorwasserstoffgas innerhalb 35 Minuten als  
 gleichmäßiger Gasstrom in die Reaktionsmischung geleitet. Anschließend wird über  
 eine Destillationsbrücke unter reduziertem Druck so lange destilliert bis bei einer In-  
 nentemperatur von 139 °C und 33 mbar kein Produkt mehr übergeht. Das Destillat fällt  
 als zweiphasiges Gemisch an. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird 69,7 g  
 (88,8 %) 1,6-Dichlorhexan in einer Reinheit (GC) von 98,7% erhalten.

**Beispiel 6**

Bei einer Temperatur von 85 °C wird durch Eingasen von 44,6 g (1,22 mol) Chlorwasserstoff in 82,0 g (1,0 mol) 1-Methylimidazol das unter diesen Bedingungen flüssige Hydrochlorid hergestellt, mit 18,0 g (1,0 mol) Wasser versetzt und anschließend auf 135 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird nach Zugabe von 59,0 g (0,5 mol) 1,6-Hexandiol innerhalb von 4 h 67,7 g (1,85 mol) Chlorwasserstoffgas in das Reaktionsgemisch geleitet, wobei sich ein Zweiphasengemisch ausbildet. Anschließend wird über eine Destillationsbrücke unter reduziertem Druck so lange destilliert bis bei einer Innentemperatur von 135 °C und 39 mbar kein Produkt mehr übergeht. Durch Trennung des zweiphasigen Destillats wird 58,1 g (74,0%) 1,6-Dichlorhexan in einer Reinheit (GC) von 98,7 % erhalten.

15

**Beispiel 7**

Bei einer Temperatur von bis zu 111 °C werden 82,0 g (1,0 mol) 1-Methylimidazol durch Eingasen von 45,3 g (1,24 mol) Chlorwasserstoff in 1-Methylimidazol-hydrochlorid überführt und bei 98 °C mit 59,0 g (0,5 mol) festem 1,6-Hexandiol versetzt. Anschließend wird innerhalb 2,5 h 37,8 g (1,04 mol) Chlorwasserstoffgas in einem gleichmäßigen Gasstrom in die Reaktionsmischung geleitet. Dabei werden in den ersten 130 Minuten die Temperatur auf 83 bis 88 °C eingeregelt, dann wird innerhalb 20 Minuten auf 135 °C aufgeheizt, die HCl-Einleitung beendet und zwei Stunden nachgerührt. Danach wird über eine Destillationsbrücke unter reduziertem Druck so lange destilliert bis bei einer Innentemperatur von 140 °C und 24 mbar kein Produkt mehr übergeht. Das Destillat fällt als zweiphasiges Gemisch an. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird 72,7 g (95,5 %) 1,6-Dichlorhexan in einer Reinheit (GC) von 99,1 % erhalten.

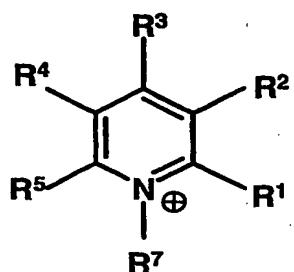
30

Beim Vergleich des Beispiels 7 mit Beispiel 5 wird ersichtlich, dass bei der Verwendung einer Temperaturrampe, d.h., dass die Umsetzung von Alkohol mit Halogenwasserstoff in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit nur zeitweise bei Temperaturen von über 100°C durchgeführt wird, zu einer verbesserten Selektivität sowie einem verbesserten Umsatz führt. Weiterhin zeigt auch der Vergleich mit Beispiel 6, dass die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in wässriger Phase zu einem deutlich verminder-ten Umsatz des gewünschten Produkts (hier 1,6-Dichlorhexan) führt.

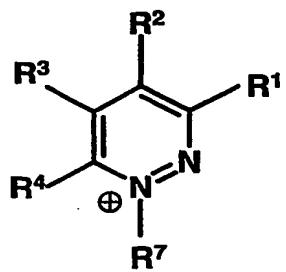
**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen durch Umsetzung von Alkohol mit Halogenwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion des Alkohols mit dem Halogenwasserstoff in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit zumindest zeitweise bei einer Temperatur von über 100 °C durchgeführt wird und zumindest zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns der Wassergehalt maximal 25 Mol% bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit beträgt, wobei die ionische Flüssigkeit nicht Octyltrimethylammoniumchlorid ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Halogenwasserstoff teilweise oder vollständig bei Temperaturen unter 100°C in das den Alkohol und die ionische Flüssigkeit enthaltende Gemisch eingeleitet wird und das dabei gebildete Gemisch zeitweise auf Temperaturen über 100°C aufgeheizt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 110 °C und 150 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Halogenwasserstoff HCl oder HBr verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus sec-Butanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, Isononanol, Cyclohexanol, Cyclopentanol, Glykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Trimethylolethan, 1,2-Propandiol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol, Allylalkohol, Propargylalkohol, Diethylenglykol und Triethylenglykol, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexandiol, 1,5 Pentandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Glykol, Allylalkohol und Propargylalkohol, verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine ionische Flüssigkeit verwendet wird, die je eines der nachfolgend aufgeführten Kationen und Anionen aufweist,

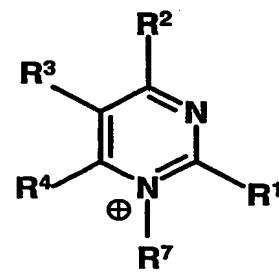
wobei das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:



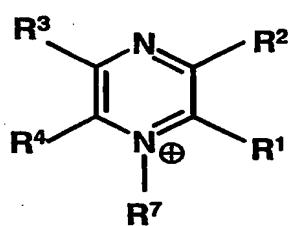
(a)



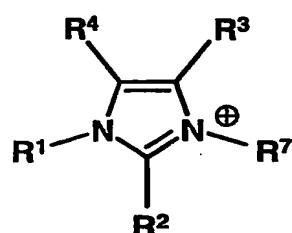
(b)



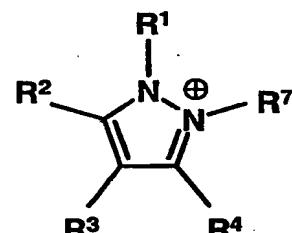
(c)



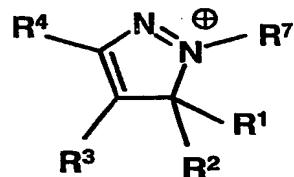
(d)



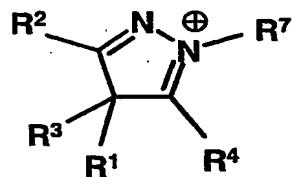
(e)



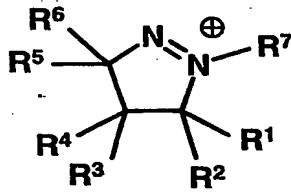
(f)



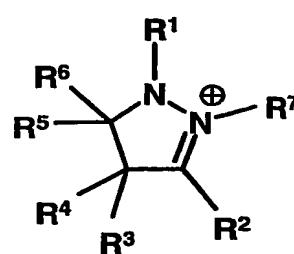
(g)



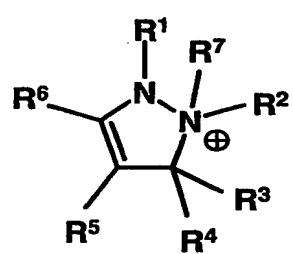
(h)



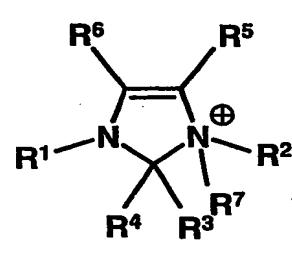
(i)



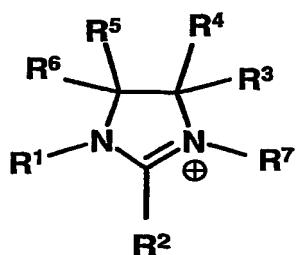
(j)



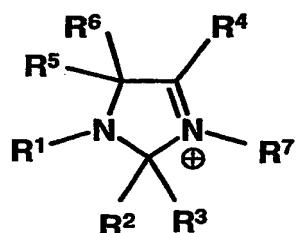
(k)



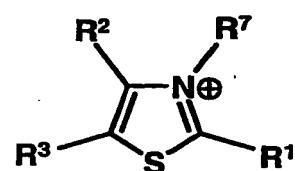
(l)



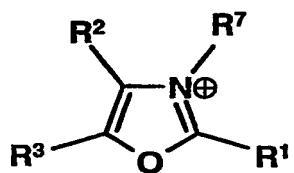
(m)



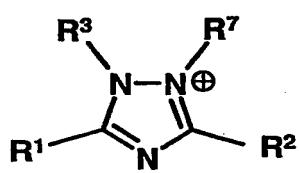
(n)



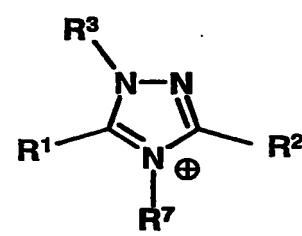
(o)



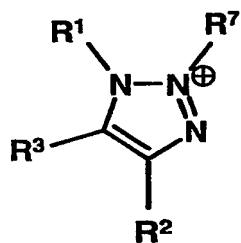
(p)



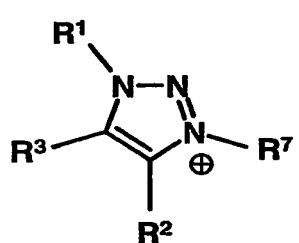
(q)



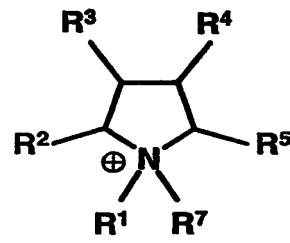
(r)



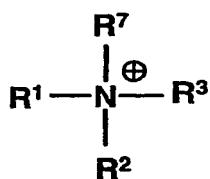
(s)



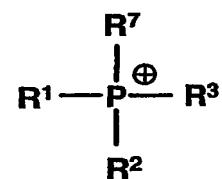
(t)



(u)



(v)



(w)

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils unabhängig voneinander, einfach oder mehrfach durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiert sein können, wobei im Fall der Ammoniumionen (v) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>7</sup> nicht gleichzeitig jeweils ein unsubstituierter Alkylrest sind.

R<sup>7</sup> darüber hinaus C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyloyl, C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyloxycarbonyl, C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub>-Cycloalkylcarbonyl oder C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>-Aryloyl bedeuten kann, wobei die genannten Reste jeweils unabhängig voneinander, einfach oder mehrfach durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiert sein kann und

funktionelle Gruppen: Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy bedeuten,

und das Anion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

Halogenide, Alkylcarboxylat, Tosylat, Sulfonat, Dialkylphosphat, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Trifluoracetat, Triflat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Sulfit, Hydrogensulfit, Chloro-aluminate, Bromoaluminate, Nitrit, Nitrat, Kupferchlorid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Carbonat und Hydrogencarbonat.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine ionische Flüssigkeit verwendet wird, die je eines der nachfolgend aufgeführten Kationen und Anionen aufweist,

wobei das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-Propylimidazolium, 1-Butylimidazolium, 2-Ethylpyridinium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-n-Butyl-3-ethylimidazolium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1-Methyl-2-

ethyl-6-methylpyridinium, N-Methylpyridinium, 1-Butyl-2-methylpyridinium, 1-Butyl-2-ethylpyridinium, 1-Butyl-2-ethyl-6-methylpyridinium, N-Butylpyridinium, 1-Butyl-4-methylpyridinium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-n-Butyl-3-methylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium, 3,4-Dimethylimidazolium, 2-Ethyl-3,4-dimethylimidazolium, 3-Methyl-2-ethylimidazolium, 3-Butyl-1-methylimidazolium, 3-Butyl-1-ethylimidazolium, 3-Butyl-1,2-dimethylimidazolium, 1,3-Di-n-Butylimidazolium, 3-Butyl-1,4,5-trimethylimidazolium, 3-Butyl-1,4-dimethylimidazolium, 3-Butyl-2-methylimidazolium, 1,3-Dibutyl-2-methylimidazolium, 3-Butyl-4-methylimidazolium, 3-Butyl-2-ethyl-4-methylimidazolium 3-Butyl-2-ethylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium und 1-Decyl-3-methylimidazolium,

und das Anion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

15 Halogenide, Acetat, Methansulfonat, Tosylat, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Dialkylphosphat und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid.

20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine ionische Flüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: 1-Methylimidazoliumchlorid, 1-Methylimidazoliumbromid, 1-Methylimidazoliumfluorid, 1-Methylimidazoliumiodid, 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Methylimidazoliumsulfat, 25 1-Methylimidazoliummethansulfonat, 1-Methylimidazoliumtosylat, 1-Methylimidazoliumdiethylphosphat, 1-Ethylimidazoliumchlorid, 1-Ethylimidazoliumbromid, 1-Ethylimidazoliumfluorid, 1-Ethylimidazoliumiodid, 1-Ethylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Ethylimidazoliumsulfat, 30 1-Ethylimidazoliummethansulfat, 1-Ethylimidazoliumtosylat, 1-Ethylimidazoliumdiethylphosphat, 1-Propylimidazoliumchlorid, 1-Propylimidazoliumbromid, 1-Propylimidazoliumfluorid, 1-Propylimidazoliumiodid, 1-Propylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Propylimidazoliumsulfat, 35 1-Propylimidazoliummethansulfat, 1-Propylimidazoliumtosylat, 1-Propylimidazoliumdiethylphosphat, 1-Butylimidazoliumchlorid, 1-Butylimidazoliumbromid, 1-Butylimidazoliumfluorid, 1-Butylimidazoliumiodid, 1-Butylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Butylimidazoliumsulfat, 40 1-Butylimidazoliummethansulfonat, 1-Butylimidazoliumtosylat, 2-Ethylpyridiniumchlorid, 2-Ethylpyridiniumbromid, 2-Ethylpyridiniumiodid, 2-Ethylpyridiniumhydrogensulfat, 2-Ethylpyridiniummethansulfat, 2-Ethylpyridiniumtosylat, 2-Ethylpyridiniumdiethylphosphat, 1-Ethyl-3-

methylimidazoliumchlorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumfluorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdiethylphosphat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumbromid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumfluorid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumiodid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfonat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumsulfat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliummethansulfonat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumtosylat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumdiethylphosphat, 1-n-Butyl-3-ethyl-imidazoliumchlorid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumbromid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumfluorid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumiodid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumhydrogensulfat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumsulfat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliummethansulfonat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumtosylat und 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumdiethylphosphat,

15 insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: 1-Methylimidazoliumchlorid, 1-Methylimidazoliumbromid, 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat, 2-Ethylpyridiniumchlorid, 2-Ethylpyridiniumbromid, 2-Ethylpyridiniumhydrogensulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat,

20 verwendet wird.

25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenalkan durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch isoliert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit einen Schmelzpunkt von unter 150 °C, insbesondere unter 30 100 °C, aufweist.

30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für jedes Mol an umzusetzender OH-Gruppe des Alkohols die Reaktion in Gegenwart der 1- bis 3-fachen molaren Menge an ionischer Flüssigkeit durchgeführt wird.

35 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns die Reaktion wasserfrei oder weitgehend wasserfrei durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Reaktion freiwerdende Wasser kontinuierlich entfernt, insbesondere abdestilliert wird.

5 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt bei der Reaktion des Alkohols mit dem Halogenwasserstoff über die gesamte Reaktionszeit maximal 25 Mol%, bevorzugt maximal 20 Mol%, mehr bevorzugt maximal 10 Mol%, besonders bevorzugt maximal 5 Mol%, bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit beträgt.

10

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Umsetzung von Alkoholen, die mehr als eine OH-Gruppe pro Molekül aufweisen, sämtliche OH-Gruppen durch Halogen ersetzt werden.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. März 2005 (24.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/026089 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 17/16 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009974

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. September 2004 (07.09.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 41 308.1 8. September 2003 (08.09.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEGMANN, Veit [DE/DE]; Galileistr. 13, 68165 Mannheim (DE). MASSONNE, Klemens [DE/DE]; Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:

2. Juni 2005

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2005/026089 A3

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HALOALKANES FROM ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HALOGENALKANEN AUS ALKOHOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing haloalkanes by reacting alcohol with halogen hydracide. The inventive method is characterized in that the reaction of the alcohol with the halogen hydracide is carried out in the presence of an ionic liquid at least temporarily at a temperature of more than 100 °C and that the water content, at least at the time when the reaction starts, is not more than 25 mol % based on the amount of ionic liquid, said liquid not being octyltrimethyl ammonium chloride.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen durch Umsetzung von Alkohol mit Halogenwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion des Alkohols mit dem Halogenwasserstoff in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit zumindest zeitweise bei einer Temperatur von über 100 °C durchgeführt wird und zumindest zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns der Wassergehalt maximal 25 Mol% bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit beträgt, wobei die ionische Flüssigkeit nicht Octyltrimethylammoniumchlorid ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/009974A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C17/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 589 015 A5 (LONZA AG) 30 June 1977 (1977-06-30) the whole document -----	1-11, 14, 15
X	EP 0 428 166 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 22 May 1991 (1991-05-22) cited in the application the whole document -----	1-6, 9
X	US 5 723 704 A (DEMAIL ET AL) 3 March 1998 (1998-03-03) the whole document -----	1-6, 12, 15
X	US 5 767 330 A (METZ ET AL) 16 June 1998 (1998-06-16) the whole document ----- -/-	1-10, 15

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 2005

Date of mailing of the international search report

14/03/2005

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/009974

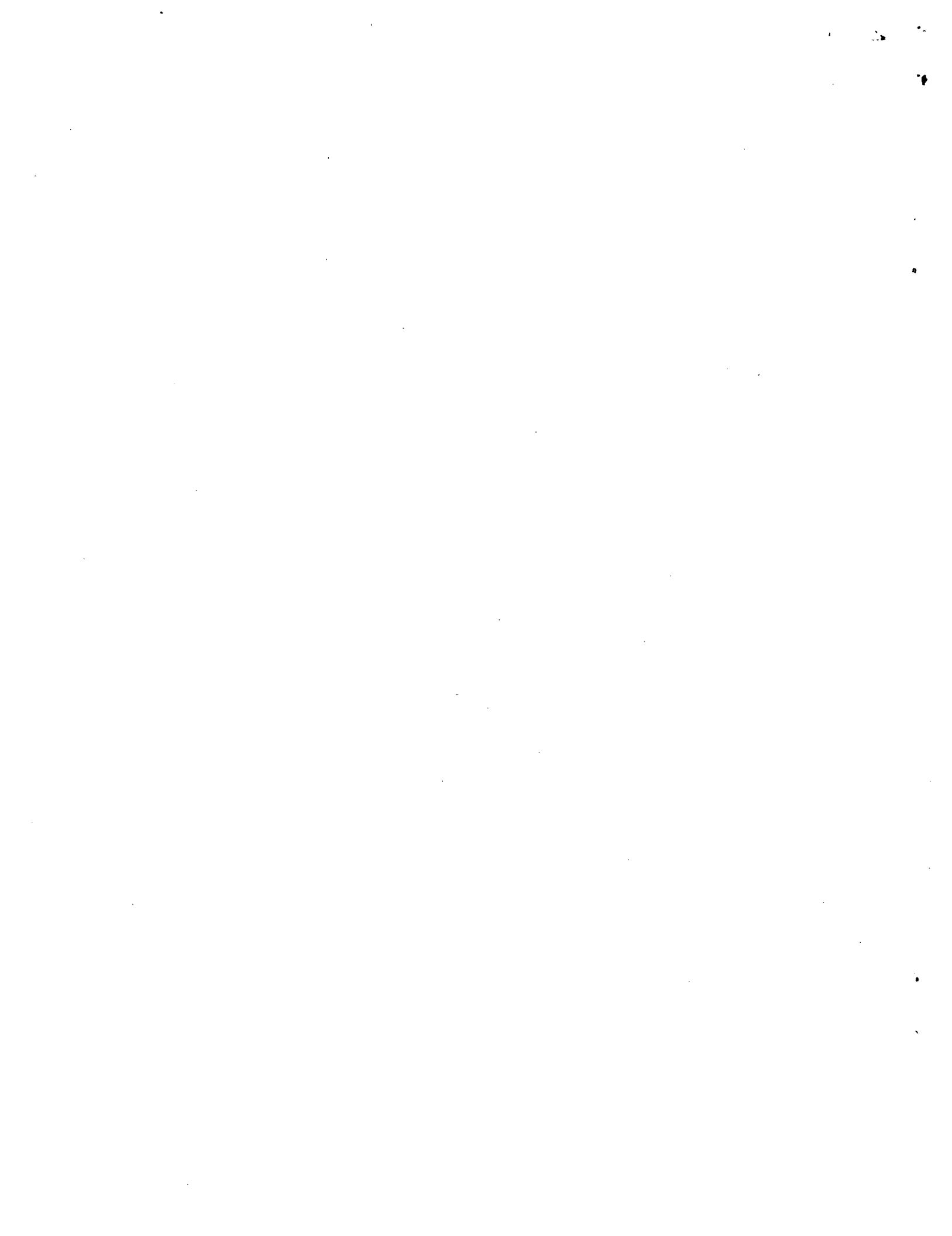
## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	REN, R.X. ET AL: "Mild conversion of alcohols to alkyl halides using halide-based ionic liquids at room temperature" ORGANIC LETTERS, vol. 3, no. 23, 2001, pages 3727-3728, XP002319406 cited in the application the whole document -----	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/009974

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
CH 589015	A5	30-06-1977		NONE
EP 0428166	A	22-05-1991	DE 3938089 A1 CN 1051724 A ,C DE 59006362 D1 EP 0428166 A1 ES 2056343 T3 JP 2700715 B2 JP 3220138 A SU 1836313 A3 US 5202512 A	23-05-1991 29-05-1991 11-08-1994 22-05-1991 01-10-1994 21-01-1998 27-09-1991 23-08-1993 13-04-1993
US 5723704	A	03-03-1998	FR 2743808 A1 CA 2195041 A1 DE 69701754 D1 DE 69701754 T2 EP 0786442 A1 HU 9700212 A1 JP 9202739 A	25-07-1997 25-07-1997 31-05-2000 22-02-2001 30-07-1997 28-01-1998 05-08-1997
US 5767330	A	16-06-1998	DE 19604567 A1 DE 59605045 D1 EP 0789013 A1 JP 3495541 B2 JP 9227418 A	06-11-1997 31-05-2000 13-08-1997 09-02-2004 02-09-1997



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/009974A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C17/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH 589 015 A5 (LONZA AG) 30. Juni 1977 (1977-06-30) das ganze Dokument	1-11, 14, 15
X	EP 0 428 166 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 22. Mai 1991 (1991-05-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-6, 9
X	US 5 723 704 A (DEMAIL ET AL) 3. März 1998 (1998-03-03) das ganze Dokument	1-6, 12, 15
X	US 5 767 330 A (METZ ET AL) 16. Juni 1998 (1998-06-16) das ganze Dokument	1-10, 15
		-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28. Februar 2005

14/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/009974

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	REN, R.X. ET AL: "Mild conversion of alcohols to alkyl halides using halide-based ionic liquids at room temperature" ORGANIC LETTERS, Bd. 3, Nr. 23, 2001, Seiten 3727-3728, XP002319406 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/009974

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
CH 589015	A5	30-06-1977	KEINE		
EP 0428166	A	22-05-1991	DE	3938089 A1	23-05-1991
			CN	1051724 A ,C	29-05-1991
			DE	59006362 D1	11-08-1994
			EP	0428166 A1	22-05-1991
			ES	2056343 T3	01-10-1994
			JP	2700715 B2	21-01-1998
			JP	3220138 A	27-09-1991
			SU	1836313 A3	23-08-1993
			US	5202512 A	13-04-1993
US 5723704	A	03-03-1998	FR	2743808 A1	25-07-1997
			CA	2195041 A1	25-07-1997
			DE	69701754 D1	31-05-2000
			DE	69701754 T2	22-02-2001
			EP	0786442 A1	30-07-1997
			HU	9700212 A1	28-01-1998
			JP	9202739 A	05-08-1997
US 5767330	A	16-06-1998	DE	19604567 A1	06-11-1997
			DE	59605045 D1	31-05-2000
			EP	0789013 A1	13-08-1997
			JP	3495541 B2	09-02-2004
			JP	9227418 A	02-09-1997

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**